

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 4720

ARTICLE PRINCIPAL

D'UNE

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Suzanne LAUNAY née MONDET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : CRISTALLOCHIMIE DES PHASES NON STœCHIO MÉTRI-
QUES IDENTIFIÉES DANS LES SYSTÈMES V-W-O
ET Li-V-W-O.

Soutenue le 3 décembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN

Président.

M. FAYARD

W. FREUNDLICH

} *Examineurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 4720

ARTICLE PRINCIPAL

D'UNE

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Suzanne LAUNAY née MONDET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : CRISTALLOCHIMIE DES PHASES NON STECHIO MÉTRI-
QUES IDENTIFIÉES DANS LES SYSTÈMES V-W-O
ET Li-V-W-O.

Soutenue le 3 décembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN

Président.

M. FAYARD

W. FREUNDLICH

} *Examineurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971



A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MES PARENTS

A MON MARI

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne.

Je tiens à exprimer à M. le Professeur A. CHRÉTIEN ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'exprime mes sincères remerciements à M. W. FREUNDLICH, Directeur de Recherches au C. N. R. S. pour sa bienveillante attention, ses nombreux conseils qui m'ont été très précieux tout au long de ce travail.

Que M. le Professeur M. FAYARD, qui s'est intéressé à mes travaux, les a parrainés auprès du C. N. R. S. et qui m'a fait l'honneur de faire partie de mon Jury, soit assuré de ma profonde gratitude.

Je remercie M. A. RIMSKY, Maître de Recherches au C. N. R. S., qui m'a initiée aux techniques cristallographiques et M. A. ERB pour son entier dévouement.

Mes remerciements vont également à mes camarades du laboratoire pour l'esprit d'entraide amicale dont ils ont fait preuve à mon égard.

Cristallochimie des phases non-stœchiométriques identifiées dans les systèmes V-W-O et Li-V-W-O (*)

par

Suzanne LAUNAY — MONDET

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

INTRODUCTION

Dans le système M-V-O, où M est un élément de transition hexavalent, une phase de composition MV_2O_8 a été identifiée pour l'uranium (Bobo [1]) et pour le molybdène (Magneli et Blomberg [2]). Sa dégradation, par thermolyse sous vide ou par réduction (Freundlich et Pailleret [3]), conduit à deux nouvelles phases : $MoV_2O_{7,8}$, $MoV_2O_{7,5}$.

La détermination de ces structures (Pailleret [4] et Kihlberg [5]) a permis de différencier les divers types d'assemblage des atomes d'oxygène, liés au degré d'oxydation des éléments de transition et d'expliquer l'écart à la stœchiométrie.

Nous nous sommes proposé de poursuivre cette étude pour le système V-W-O et le système Li-V-W-O.

(*) Article principal de la thèse de Doctorat d'État ès Sciences physiques présentée à la Faculté des Sciences de Paris le 3 décembre 1970 et enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A.O.4720.

GÉNÉRALITÉS

PRODUITS DE DÉPART

V_2O_5 , WO_3 et W sont des produits commerciaux de teneur supérieure à 99 %.

Les oxydes de vanadium V_2O_3 , VO_2 et le vanadium métallique sont préparés au laboratoire :

— V_2O_3 s'obtient par réduction de V_2O_5 sous courant d'hydrogène pendant 2 h à 600°, puis à 900° pendant 6 h;

— VO_2 est préparé par réaction de V_2O_5 avec V_2O_3 , chauffés à 900° pendant 96 h;

— le vanadium métallique est obtenu en réduisant V_2O_5 par l'hydrure de calcium en excès.

Li_2O est obtenu par oxydation directe du lithium à 250° sous courant d'oxygène [6].

MODE OPÉRATOIRE ET TECHNIQUES UTILISÉES

Toutes les réactions s'effectuent dans l'état solide.

Les mélanges des produits de départ, finement broyés, homogénéisés, sont comprimés en pastilles sous 10 t/cm².

Les réactions sont réalisées, soit dans des nacelles en platine ou en alumine dans une atmosphère inerte ou sous vide, soit en tube de silice scellé sous vide.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'identification des phases est effectuée par la méthode de Debye-Scherrer. Les diagrammes sont obtenus soit avec une chambre de Guinier-Wolf au moyen du montage Seeman-Bohlin par transmission, soit par un diffractomètre Philips à enregistrement graphique.

DENSITÉ

Les densités sont mesurées par la méthode pycnométrique, à température constante. La poudre est finement broyée et dégazée. Le liquide utilisé est soit le bromoforme, soit le xylène.

MAGNÉTOCHIMIE

La méthode utilisée est celle de Faraday. Le diamagnétisme du tube seul a été déterminé, et ne varie pas avec la température de 90° à 800° K.

Par la méthode de Gouy à champ variable, il a été vérifié pour chaque mesure que les impuretés ferromagnétiques (Fe, Ni...) sont négligeables.

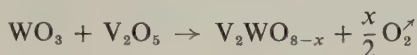
ÉTUDE DU SYSTÈME TUNGSTÈNE-VANADIUM OXYGÈNE

Quel que soit le mode opératoire et le rapport moléculaire $\frac{WO_3}{V_2O_5}$, la réaction en atmosphère d'oxygène ne donne aucun composé ternaire. Ainsi

la phase V_2AO_8 , facilement obtenue pour l'uranium ou le molybdène, ne se forme pas pour le tungstène. En opérant dans des conditions qui conservent une composition stœchiométrique, c'est-à-dire que le tungstène et le vanadium restent à leur degré d'oxydation maximum, le produit de réaction est un mélange des deux oxydes de départ WO_3 et V_2O_5 .

Par contre, en opérant dans des conditions qui permettent une dégradation, soit par thermolyse sous vide, soit en réduisant par le tungstène métal, on obtient plusieurs phases ternaires. Précisons les deux modes de dégradation :

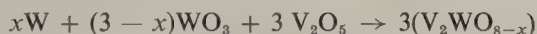
1) *La réaction de thermolyse*, réalisée sous vide dynamique en creuset de platine s'écrit :



Elle commence au-dessus de 500° C, s'accélère au-dessus de 600° C pour s'arrêter vers 800° C. A cette dernière température, la dégradation correspondant à la perte en oxygène, atteint une composition limite V_2WO_7 . Aucun autre palier intermédiaire ne se manifeste.

Les isothermes à différentes températures entre 500° et 800° permettent de préparer différents échantillons de composition V_2WO_{8-x} en fonction de x .

2) *La réaction de réduction* par le tungstène métal, opérée en tube de silice scellé sous vide élevé s'écrit :



Elle est totale dès 650° en 24 h. Ce mode de préparation est plus souple. Il permet de faire varier x d'une manière indépendante de la température de traitement, en choisissant des quantités calculées d'oxydes et de métal. D'autre part, on évite la sublimation des produits, notable dès 900° lors de la thermolyse sous vide.

Quel que soit le mode de dégradation, thermolyse ou réduction, le domaine des phases dépend seulement de la valeur de x et de la température.

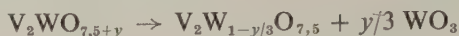
L'analyse radiocristallographique identifie les phases suivantes :

— *Une phase (1) quadratique*, de couleur noire, homogène pour $x \simeq 0,5$. Elle est stable au-dessous de 800° C; au-dessus de cette température, on observe une décomposition avec prédominance de la phase monoclinique décrite ci-dessous. Cependant, il convient de noter que la phase quadratique se trouve stabilisée jusqu'à 1 000° si l'on opère en creuset d'alumine ou par addition d'une faible quantité de cet oxyde (0,5 à 1 % Al_2O_3).

— Une phase II monoclinique, de couleur marron, homogène pour $0,90 < x < 1,1$. Elle est stable jusqu'à sa fusion $1\ 012^\circ\text{C}$.

— Pour les autres valeurs de x , on distingue trois domaines biphasés :

— $0 < x < 0,5$: la phase quadratique ou monoclinique suivant la température, coexiste avec WO_3 . L'existence de ce domaine biphasé ne peut s'interpréter que par le départ du tungstène. Cette réaction serait par exemple pour le composé I :



avec

$$0 < y = 0,5 - x < 0,5.$$

Ceci implique l'existence de la phase I avec un défaut de tungstène jusqu'à une certaine valeur limite $y = 0,5$. Pour cette dernière valeur, la phase quadratique est complètement détruite et on obtient bien les deux oxydes WO_3 et V_2O_5 .

— $0,9 < x < 0,5$: ce domaine est complexe; jusqu'à $x = 0,6$ et en-dessous de 800° , la phase quadratique coexiste avec la phase monoclinique.

Pour les valeurs de x supérieures apparaît, à côté de la phase monoclinique, une autre phase I' que nous n'avons pas pu obtenir pure. Sa composition n'a donc pas pu être formulée, mais nous pensons qu'elle est très proche de $\text{V}_2\text{WO}_{7,5-\delta}$. L'ensemble des raies de son spectre Debye-Scherrer, et l'étude des monocristaux isolés ont permis de l'identifier cristallographiquement.

Dans ce domaine biphasé, on observe une disparition de quelques raies appartenant à la phase monoclinique (II). Il s'agit de raies de surstructure, interprétées lors de l'étude structurale.

— $x > 1,1$: la phase monoclinique se décompose en donnant l'oxyde WO_3 et une phase quadratique, structure rutile, identifiée comme solution solide $\text{WO}_2\text{-VO}_2$.

Pour $x = 2$, on obtient une phase V_2WO_6 de structure trirutile :



Ce composé a été identifié récemment par J. C. Bernier, P. Poix [7] et par W. Rudorff, H. Kornelson [8].

L'ensemble de ces résultats (fig. 1) implique que la dégradation à partir de $x = 0$ porte d'abord sur le vanadium + 5, qui est abaissé au degré + 4, puis sur le tungstène + 6, porté à son tour au degré + 4. La destruction rapide de la phase II monoclinique au profit d'une solution solide entre les oxydes $\text{WO}_2\text{-VO}_2$ en est la conséquence.

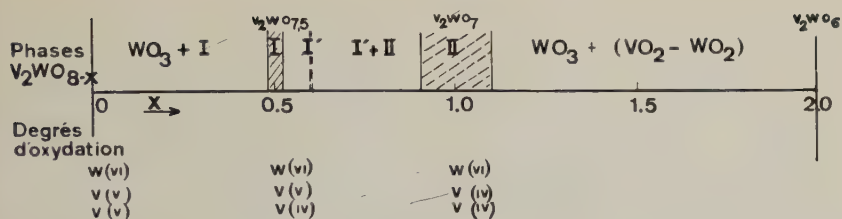
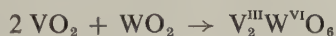


Fig. 1.

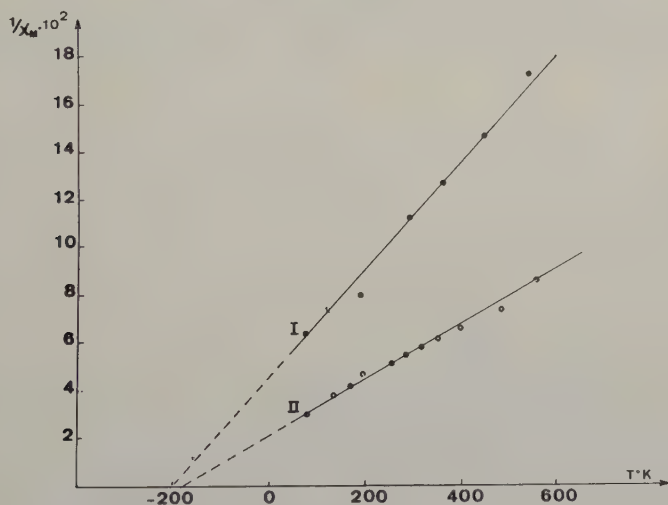
Remarquons que la formation de la phase WV_2O_6 , trirutile, résulte d'une réaction d'oxydo-réduction :



— Ce mode de dégradation est confirmé par une étude magnétique des phases I et II :

Les deux composés sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{fig. 2})$$


 Fig. 2. — (I) $V_2WO_{7.5}$; (II) V_2WO_7 .

On obtient :

	θ	μ eff. exp.
$V_2WO_{7.5}$	- 200° K	1,86 μB
V_2WO_7	- 180° K	2,60 μB

Il en résulte que le composé $V_2WO_{7,5}$ possède un ion V^{4+} et le composé V_2WO_7 deux ions V^{4+} :

— le vanadium tétravalent est caractérisé par une configuration $3d^1$; son moment de spin, en l'absence de contribution orbitale est égal à $1,73 \mu B$; la possibilité d'un ion W^{5+} , dont le moment magnétique effectif théorique est aussi égal à $1,73 \mu B$, est à exclure puisque l'ion W^{5+} n'est pas stable;

— la présence de deux ions V^{4+} donne un moment magnétique effectif théorique égal à $2,45 \mu B$, valeur qui est en accord avec le moment magnétique effectif expérimental obtenu.

DOMAINE DE COMPOSITION DES PHASES I ET II

Plus récemment et ultérieurement à nos travaux publiés sur l'identification chimique et cristallographique des phases I et II, Lars Kihlborg et Mats Israelson ont repris l'étude du système V-W-O [9]. Ils ont confirmé l'existence de ces deux composés, quadratique et monoclinique, mais en attribuant à ce dernier une composition différente. Ils la formulent $V_{0,625}W_{0,375}O_{2,5}$ au lieu de $V_{0,714}W_{0,357}O_{2,5}$ correspondant à V_2WO_7 .

Ceci nous a amené à préciser le domaine de composition de ces phases dans le système ternaire V-W-O (fig. 3). Nous avons préparé différents

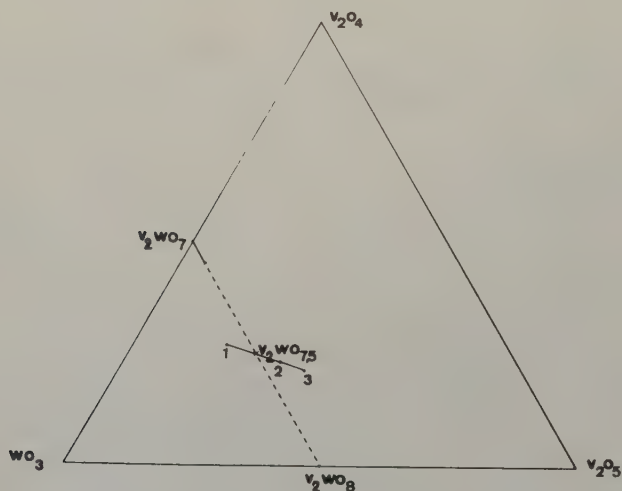


Fig. 3. — 1 : $V_{1,87}W_{1,12}O_{7,5}$
 2 : $V_{2,13}W_{0,91}O_{7,5}$
 3 : $V_{2,20}W_{0,80}O_{7,5}$

mélanges en variant les proportions de WO_3 , VO_2 et V_2O_5 ; les réactions sont faites à 650°C pendant 24 h, en ampoule de silice scellée sous vide. Les mélanges donnant une phase homogène sont seuls rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Proportions	Composition globale	Phases
5,43 WO_3 + 1,81 V_2O_5 + 2,71 V_2O_4	$3(\text{V}_{0,625}\text{W}_{0,375}\text{O}_{2,5})$ $= \text{V}_{1,87}\text{W}_{1,12}\text{O}_{7,5}$	Quadratique I
5 WO_3 + 2,5 V_2O_5 + 2,5 V_2O_4	$\text{V}_3\text{WO}_{7,5}$	Quadratique I
4,61 WO_3 + 3,05 V_2O_5 + 2,30 V_2O_4	$\text{V}_{2,13}\text{W}_{0,91}\text{O}_{7,5}$	Quadratique I
4,23 WO_3 + 3,63 V_2O_5 + 2,11 V_2O_4	$\text{V}_{2,20}\text{W}_{0,80}\text{O}_{7,5}$	Quadratique I

Ces résultats aboutissent aux conclusions suivantes :

— Le produit de composition $\text{V}_{0,625}\text{W}_{0,375}\text{O}_{2,5}$ indiqué par les auteurs suédois, appartient au domaine de la phase quadratique et non à celui de la phase monoclinique. Étant donné que les auteurs n'ont pas spécifié le mode opératoire, température notamment, et que la phase quadratique n'est stable qu'au-dessous de 800° , il ne nous est pas possible d'expliquer leurs résultats.

— La phase quadratique $\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ existe dans un certain domaine de composition variable en tungstène et vanadium, par substitution mutuelle. Nous verrons plus loin que la structure de la phase quadratique admet cette possibilité de substitution entre le tungstène et le vanadium.

STRUCTURE DE LA PHASE V_2WO_7

Les monocristaux sont obtenus en opérant sous vide entre 900° et $1\,000^\circ$ en creuset de platine et en utilisant la réaction de thermolyse :



Ils se présentent sous la forme d'un parallélépipède très allongé suivant l'axe binaire.

Les diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession ont montré l'existence, en dehors d'un réseau réciproque discret correspondant à une maille de paramètres

$$a = 12,2 \text{ \AA} \quad b = 3,72 \text{ \AA} \quad c = 3,95 \text{ \AA} \quad \beta \simeq 90^\circ,$$

de traînées de diffusion parallèles à la direction A réciproque. Elles n'existent que pour les valeurs demi-entières de k et entières de l . Elles présentent des

renforcements pour les valeurs demi-entières de h (fig. 4). Ces faits permettent de doubler les paramètres a et b de la maille :

$$a' = 24,4 \text{ \AA} \quad b' = 7,44 \text{ \AA} \quad c = 3,95 \text{ \AA} \quad \beta \simeq 90^\circ$$

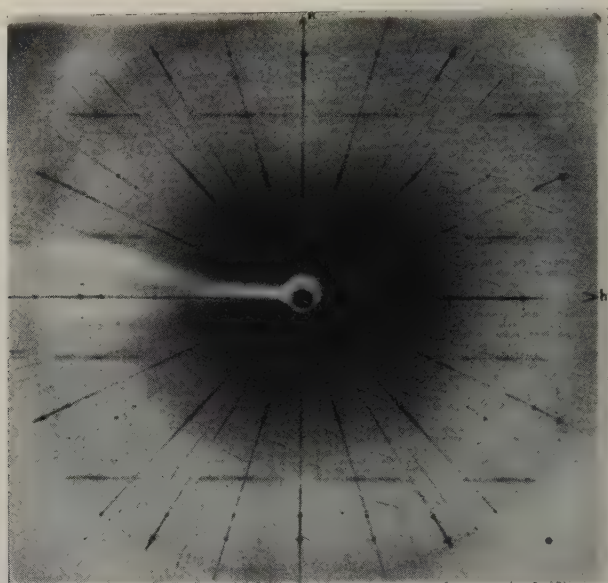


Fig. 4. — Précession. Plan $h k 0$.

En adoptant ces derniers paramètres, on peut alors indiquer toutes les raies du diagramme de Debye-Scherrer, y compris celles de surstructure (tableau I).

TABLEAU I

Phase (II) V_2WO_7 .

d_{hkl} (Å) observées	Inten- sité	d_{hkl} (Å) calculées	$h k l$	d_{hkl} (Å) observées	Inten- sité	d_{hkl} (Å) calculées	$h k l$
6,10	m	6,11	4 0 0	1,72	m	1,72	2 2 2
3,93	F	3,95	0 0 1	1,68	m	1,68	0 4 1
3,56	TF	3,56	2 2 0	1,66	f	1,66	2 4 1
3,28	f	3,31	4 0 1	1,65	f	1,65	8 0 2
3,20	m	3,18	4 2 0	1,62	tf	1,62	4 4 1
3,05	m	3,05	8 0 0	1,60	tf	1,60	6 2 2
2,74	F	2,74	6 2 0	1,59	m	1,58	8 4 0
2,64	F	2,64	2 2 1	1,57	m	1,57	14 2 0
2,41	f	2,41	8 0 1	1,47	tf	1,47	8 4 1
2,25	f	2,25	6 2 1	1,46	tf	1,46	14 2 1
2,03	f	2,03	12 0 0	1,42	tf	1,42	16 0 1
1,96	tf	1,97	0 0 2	1,41	tf	1,41	16 2 0
1,88	tf	1,88	4 0 2	1,37	f	1,37	12 4 0
1,86	F	1,86	0 4 0	1,35	tf	1,35	0 4 2
1,81	tf	1,81	10 2 1	1,31	tf	1,32	4 4 2
1,80	tf	1,80	12 0 1				

Dans la suite, nous nous référons à la petite maille par a, b, h, k et à la grande maille par a', b', h', k', l et l' étant identiques dans les deux systèmes de référence. Les traînées de diffusion peuvent être interprétées par analogie avec les fautes observées par exemple dans les cristaux de Wollastonite [13]. L'extinction systématique des traînées pour $k' = 2n$ donne le vecteur de la faute $\frac{b'}{2}$. On doit donc considérer cette structure comme un empilement de plans structuraux (1 0 0) dont un certain nombre subissent une translation aléatoire $\frac{b'}{2}$ qui perturbent la périodicité dans la direction a .

Le volume de la grande maille $a'b'c'$ est $717 \text{ \AA}^3$; la densité dans le bromoforme $d = 5,41$, conduit à 6 groupements de formule V_2WO_7 (avec $Z = 6$, on obtient une densité calculée = 5,52).

Les seules réflexions observées sont $h'k'l$ avec $h' + k' = 2n$ et sur $00l$ il n'y a pas d'extinction; cela conduit à l'un des trois groupes de symétrie monoclinique C_2 , C_m et $C_{2/m}$. En ne considérant que les taches discrètes relatives à la maille a, b, c les réflexions observées donnent la même loi d'extinction systématique $h + k = 2n$ (face C centrée). La dispersion anormale des atomes lourds permet de constater qu'il n'y a pas de miroir perpendiculaire à l'axe binaire; seul le groupe C_2 reste compatible.

Pour déterminer la structure nous ne pouvons disposer que des intensités des réflexions discrètes avec k' pair. Les taches d'indice k' impair ne sont pas mesurables car elles sont diluées dans les traînées de diffusion. Les réflexions $h'0l$, $h'2l$, $h'4l$ mesurées, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais non de l'absorption en raison des très petites dimensions de ces cristaux.

La distribution des intensités données sur les clichés de Weissenberg est très voisine pour les plans $h'0l$ et $h'2l$; cette remarque implique que les atomes se situent, dans la maille élémentaire, dans des plans perpendiculaires à l'axe Oy et distants de $b/2$, propriété très largement répandue dans les diverses structures des composés du vanadium.

La déconvolution des projections de Patterson s'est faite en deux temps : chercher d'abord une hypothèse correspondant à une structure parfaite puis, en tenant compte de notre interprétation des traînées de diffusion, déduire de la structure obtenue une configuration identique translatée de $b'/2$, avec une certaine probabilité. Mais les diagrammes de Patterson obtenus avec les taches d'indice k' pair, ne permettent pas d'évaluer cette probabilité puisqu'ils ne nous donnent que des renseignements à $b'/2$ près. De toute façon, nous pouvons affirmer que cette probabilité est voisine de 0,5, les traînées étant presque continues.

L'interprétation des projections du cristal vectoriel de Patterson suivant $\vec{b}$ avec et sans pic origine, ainsi que des sections de Patterson $P(u, v, w)$ pour $v = 0$ et $v = 1/2$ nous a permis de donner les positions approximatives des atomes lourds.

La projection de la fonction de Patterson

$$P(u, v, w) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_l |F_o(hol)|^2 \cos 2\pi(hu + lw),$$

met en évidence les vecteurs interatomiques $\vec{W}-\vec{W}$, $\vec{W}-\vec{V}$.

La projection de Patterson $P(u, 1, w)$ (fig. 5) permet de déterminer la cote des atomes lourds suivant l'axe y , puisque la transformée des taches réciproques $h \ 1 \ l + h \ 1 \ l$ est la projection dans la direction y de la structure modulée par la fonction $\cos 2\pi ky$: si les pics apparaissent noirs (positif) pour $y = 0$, on obtient des pics gris pour $y = 1/4$ et des pics blancs (négatifs) pour $y = 1/2$.

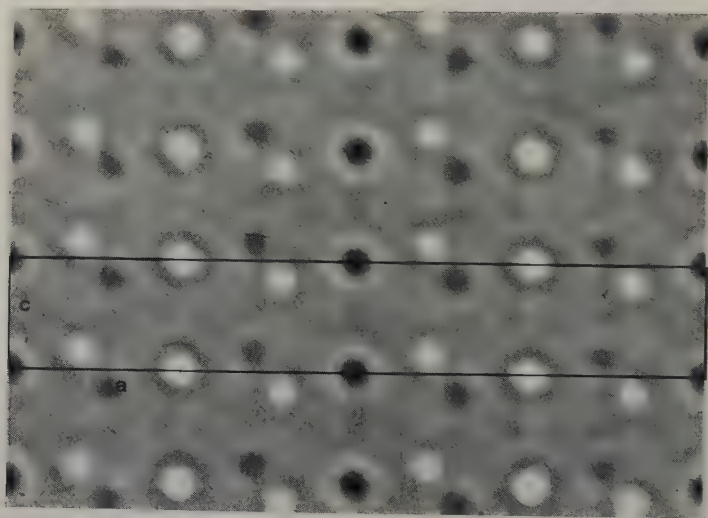


Fig. 5. — V_2WO_7 . Projection $P(u \ 1 \ w)$.

Les six atomes de tungstène ont été placés dans deux types de site cristallographique, les uns à l'origine (multiplicité 2) et les autres en une position générale (multiplicité 4). Les premiers subissent la translation $1/2 \ b'$ avec une certaine probabilité; cette translation ramène les seconds sur l'un de leurs équivalents, ce qui ne change rien.

Les douze atomes de vanadium se répartissent dans quatre positions générales situées dans deux plans (1 0 0) voisins et liées deux à deux par la translation $b'/2$, non caractéristique du groupe de recouvrement. Cette translation place, dans le premier plan, un atome de vanadium en une position vacante, ce qui provoque un défaut; dans le deuxième plan, elle amène un atome de vanadium en une position déjà occupée par un autre atome de vanadium : il n'y a donc là aucun changement.

Remarquons qu'on peut aussi répartir les atomes de tungstène et de vanadium dans tous les sites en leur donnant la même probabilité de présence, soit 75 %, et le calcul donne dans ce cas un bon résultat. Chacun des sites cristallographiques équivalents étant occupé de la même manière, ceci devrait permettre de travailler dans la petite maille; le calcul donne alors de mauvais résultats car on ne tient pas compte des informations supplémentaires fournies par les traînées de diffusion. Par conséquent, nous adoptons définitivement la grande maille $a'b'c$.

Une synthèse de Fourier effectuée avec les valeurs de la fonction $(Fo - Fc_{w+v})$ élimine les pics dus au tungstène et au vanadium et fait apparaître des pics que l'on peut attribuer aux atomes d'oxygène. Nous avons placé les oxygènes autour des atomes de tungstène et de vanadium en envisageant un assemblage d'octaèdres distordus de WO_6 et de bipyramides VO_5 à base triangulaire, liés entre eux par les sommets; la structure en bipyramide trigonale est fréquente pour les composés oxygénés du vanadium [14] [15] [16].

Les bipyramides VO_5 sont reliées deux à deux par une arête. Les paramètres c et $b'/2$ correspondent à la hauteur d'un octaèdre.

La position exacte des atomes varie légèrement avec l'entourage (site totalement ou partiellement occupé) et la position obtenue n'est qu'une moyenne des positions instantanées suivant le cas. Ceci explique que, pour certains atomes, le calcul donne une forte agitation thermique. Il s'agit en réalité d'une dispersion de position plutôt que d'une agitation thermique. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique ont été publiées [12]. Les distances interatomiques sont données au tableau II.

TABLEAU II

Distances interatomiques.

	Moyenne	Maximum	Minimum
W-O.....	1,94 Å	2,13 Å	1,79 Å
V-O.....	1,98 Å	2,40 Å	1,62 Å
O-O.....	2,72 Å	3,08 Å	2,48 Å

L'affinement sur ordinateur « CDC 3600 » selon un programme procédant par essais et retouches [11] a permis d'abaisser le facteur de reliabilité à 0,12 avec une corrélation de Gauss-Pierson de 96 % pour les seules réflexions $h' k' l$ avec $k' = 2n$ et $h' + k' = 4n$. Le calcul montre aussi que pour $h' + k' = 2n$, les réflexions calculées ne sont pas nulles et leur intensité est dispersée dans les traînées de diffusion que nous n'avons pas mesurées.

La liste des F_o et F_c est reproduite en annexe.

Cette structure permet d'expliquer la non-stœchiométrie de cette phase dont le domaine s'étend de V_2WO_6 , à $V_2WO_{7,1}$.

En considérant le cristal de composition V_2WO_7 avec la maille $a'b'c$, on trouve que le tungstène se place dans des plans distincts (1 0 0); ces plans sont de deux types :

- le plan I contenant 1 atome de tungstène,
- et le plan II contenant 2 atomes de tungstène.

La structure peut être considérée comme une succession régulière des plans I, II, I, II, I, etc. (fig. 6 a). La faute $b'/2$, qu'on observe, peut être interprétée de deux manières différentes :

- 1) La succession des plans I et II est altérée et se présente par exemple

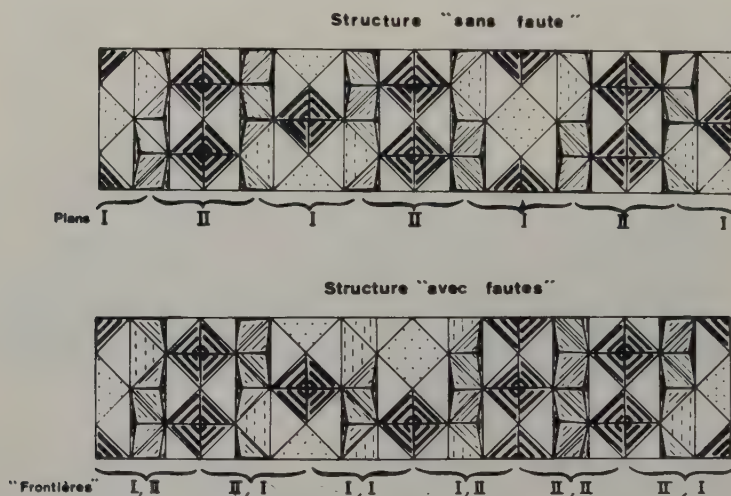


Fig. 6. — Site occupé par un atome de tungstène,
 Site inoccupé par un atome de tungstène.
 Site occupé par un atome de vanadium.
 Site inoccupé par un atome de vanadium.

ainsi : I, II, I, II, II, I, II, I, II, II, I, ... Cette faute implique un excès de tungstène, puisque le plan II contient deux fois plus d'atomes de tungstène que le plan I. Ceci conduit à une formule non-stœchiométrique avec un déficit d'oxygène, soit $V_2WO_{6,9}$.

2) Réciproquement, on peut avoir la succession suivante : I, II, I, I, II, I, II, I, I, II, etc. qui conduit à un déficit de tungstène, puisque le plan I, contient deux fois moins d'atomes que le plan II. Ce défaut correspond à une formule non-stœchiométrique, soit $V_2WO_{7,1}$ avec excès d'oxygène.

Le raisonnement serait identique pour les atomes de vanadium. Ce défaut « d'empilement de plans » perturbe la période le long de a , mais avec un certain « ordre » ce qui explique les traînées de diffusion avec un renforcement d'intensité à l'emplacement des nœuds réciproques.

Ainsi la non-stœchiométrie peut permettre de déterminer la probabilité de ces fautes :

Soit une succession altérée (fig. 6 b) ... $\underbrace{| I, I |}_{\text{faute 1}}, \text{ II, I, II, I, } \underbrace{| II, II |}_{\text{faute 2}}, \text{ I, II.}$

S'il y a $N + 1$ plans au total, on a N frontières de plans; pour n_1 fautes de frontières (I, I), il reste $N - n_1$ frontières normales; parmi celles-ci, on peut prévoir n_2 frontières (II, II). On a donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} N - (n_1 + n_2) \text{ frontières (I, II) de composition } V_3W_{1,5}O_{10,5} \\ n_1 \text{ frontières (I, I), avec } 0 \leq n_1 \leq \frac{N}{2}, \text{ de composition } V_2WO_{10,5} \\ n_2 \text{ frontières (II, II), avec } 0 \leq n_2 \leq \frac{N}{2}, \text{ de composition } V_4W_2O_{10,5} \end{array} \right.$$

La formule du corps devient :

$$\left[\left(\begin{array}{c} 1,5[N - (n_1 + n_2)] \\ + n_1 \\ + 2n_2 \end{array} \right) (V_2W) \right] \cdot O_{0,5} \cdot N$$

en effectuant $(1,5 N - 0,5 n_1 + 0,5 n_2)(V_2W) \cdot O_{7 \times 1,5} N$ et on obtient :

$$\left[\left(1 - \frac{1}{3} \frac{n_1}{N} + \frac{1}{3} \frac{n_2}{N} \right) (V_2W) \right] \cdot O_7$$

Soient p_1 et p_2 les probabilités $\frac{n_1}{N}$ et $\frac{n_2}{N}$ des fautes (I, I) et (II, II), on a alors

$$\left[\left(1 + \frac{p_2 - p_1}{3} \right) V_2W \right] \cdot O_7$$

ce qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\boxed{V_2WO_{\frac{7}{1+\frac{\Delta p}{3}}}}$$

1) On suppose qu'il n'y a que des fautes (II, II), ceci correspond à la formule $V_2WO_{6,9}$:

$$6,9 = \frac{7}{1 + \frac{p_2}{3}} \Rightarrow p_2 \neq 4 \%$$

2) Réciproquement, s'il n'y a que des fautes (I, I), la formule est $V_2WO_{7,1}$:

$$7,1 = \frac{7}{1 - \frac{p_1}{3}} \Rightarrow p_1 \neq 4 \%$$

On pourrait conclure que dans le cas d'une faute unique et à la limite expérimentale, il y a approximativement une faute toutes les 25 mailles. Ceci est insuffisant pour expliquer l'importance des traînées diffuses et il est plus raisonnable de considérer le cas où la faute (I, I) et (II, II) sont présentes :

Si $p_1 = p_2$, la formule chimique est V_2WO_7 ;

Si $p_1 \neq p_2$, $\Delta p = p_1 - p_2$ caractérise alors l'écart à la stœchiométrie.

En réalité, nous avons vu qu'il fallait au moins 50 % de plans « fautifs » pour expliquer les traînées, il en résulte que

$$\begin{cases} p_1 + p_2 \simeq 0,5 \\ p_2 - p_1 \simeq \pm 0,04 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} p_1 \simeq 23 \% \\ p_2 \simeq 27 \% \end{cases}$$

ÉTUDE STRUCTURALE DE LA PHASE $V_2WO_{7,5}$

Les monocristaux sont obtenus par simple recuit à 650°. Ce sont des parallélépipèdes très allongés suivant l'axe quaternaire.

Les données cristallographiques ont été déterminées sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg par rotation autour de l'axe quaternaire. Les paramètres sont : $a = 19,50 \text{ \AA}$, $c = 3,70 \text{ \AA}$. Ces valeurs permettent d'indicer le spectre D. S. donné au tableau III.

TABLEAU III
Phase (I) $V_2WO_{7,5}$.

d_{hkl} (Å) observées	Inten- sité	d_{hkl} (Å) calculées	$h k l$	d_{hkl} (Å) observées	Inten- sité	d_{hkl} (Å) calculées	$h k l$
9,71	tf	9,74	2 0 0	1,97	f	1,97	7 7 0
6,87	f	6,88	2 2 0	1,95	m	1,95	6 8 0
4,58	m	4,59	3 3 0	1,85	f	1,85	0 0 2
3,61	TF	3,63	1 0 1	1,84	TF	1,84	9 2 1
3,43	TF	3,44	4 4 0	1,81	tf	1,81	2 0 2
3,38	m	3,40	2 1 1	1,79	tf	1,80	8 5 1
3,04	m	3,06	6 2 0	1,78	tf	1,78	2 2 2
2,92	f	2,91	1 4 1	1,77	tf	1,77	3 1 2
2,74	f	2,75	5 5 0	1,71	tf	1,71	3 3 2
2,67	TF	2,68	5 0 1	1,70	m	1,70	11 3 0
2,43	f	2,43	8 0 0	1,64	tf	1,64	7 8 1
2,42	tf	2,42	1 6 1	1,63	F	1,63	4 4 2
2,38	tf	2,36	8 2 0	1,62	F	1,62	11 5 0
2,28	tf	2,28	6 6 0	1,53	tf	1,53	7 1 2
2,21	m	2,22	7 0 1	1,52	tf	1,52	5 5 2
2,01	f	2,02	8 1 1				6 4 2
			7 4 1				10 8 0
							6 7 1
							10 4 0
							4 2 2
							5 3 2
							9 9 0

L'étude des conditions d'extinction conduit au groupe d'espace $I 4/mmm$.

Le volume de la maille est $1\,407\text{ Å}^3$. La densité pycnométrique dans le xylène, $d = 5,15$, conduit à 10,6 motifs $V_2WO_{7,5}$ ou 16 groupements de formule $V_{1,32}W_{0,66}O_5$, nombre compatible avec les multiplicités du groupe spatial déterminé.

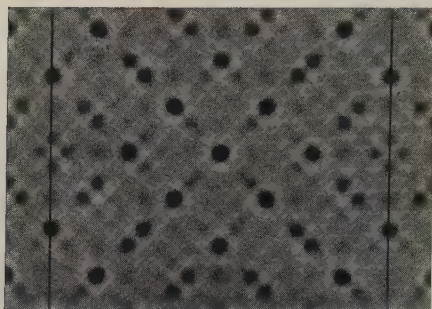
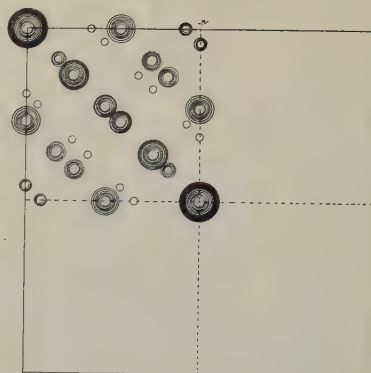
Les intensités mesurées à partir des clichés de Weissenberg des strates $h k 0$, $h k 1$, $h k 2$, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais non de l'absorption en raison des très petites dimensions des monocristaux.

On remarque que la distribution des intensités des taches est analogue pour les plans $h k 0$ et $h k 2$, ce qui permet de situer les atomes dans des plans perpendiculaires à l'axe de croissance $\vec{Oz}$ et distants de $c/2$.

L'interprétation des projections de Patterson suivant $\vec{c}$, avec et sans pic origine, nous a permis de donner les positions des atomes lourds : la projection de la fonction de Patterson

$$P(u, v, o) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k |F(h k 0)|^2 \cos 2 \pi(hu + kv),$$

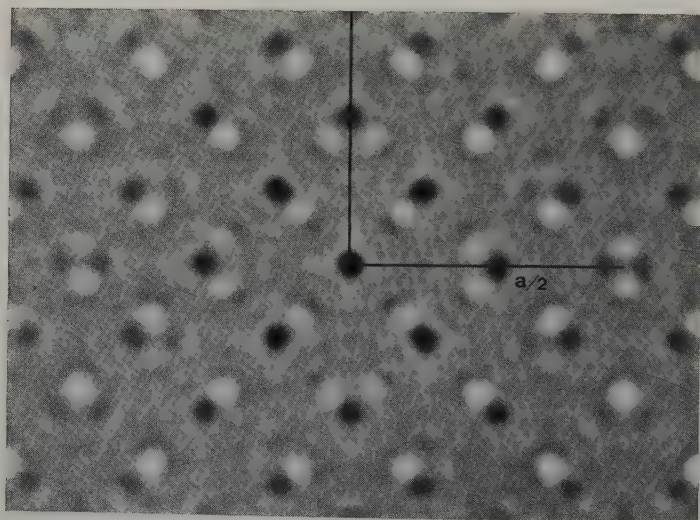
(fig. 7), permet d'observer les pics les plus intenses, qui correspondent dans le réseau aux distances interatomiques entre les atomes les plus lourds, ces distances étant toutes ramenées à l'origine par translation. On ne peut différencier les pics $\vec{W-W}$ et $\vec{W-V}$, car la différence d'intensité des pics observés est due à la superposition des vecteurs interatomiques; on peut le vérifier en effectuant un diagramme de Patterson théorique (fig. 7) à partir

Fig. 7 a. — $V_2WO_{7.5}$. Projection $P(u\ v\ 0)$.Fig. 7 b. — Patterson théorique $V_2WO_{7.5}$.

de la projection des atomes lourds de la structure; nous constatons que la Patterson obtenue, dont l'intensité des pics est proportionnelle au nombre de cercles, est identique à celle faite au photosommateur.

La projection de la fonction de Patterson $P(u, v, l)$ permet de déterminer la cote z des atomes (fig. 8).

Les différents sites cristallographiques sont occupés statistiquement par des atomes de tungstène ou des atomes de vanadium. Le rapport W/V est

Fig. 8. — $V_2WO_{7.5}$. Projection $P(u\ v\ 1)$.

différent pour les trois sites cristallographiques non équivalents; il est égal à

1 en x , 0, 0 (4 W et 4 V),

0,33 en x' , 0, 0 (2 W et 6 V) et

0,40 en x'' , y , 0 (moyenne statistique égale à 4,6 W et 11,3 V; c'est-à-dire qu'on peut prévoir 4 W et 12 V, puis 5 W et 11 V et 5 W et 11 V par exemple).

L'occupation statistique des sites par les atomes de tungstène ou les atomes de vanadium donne la possibilité d'une substitution entre ces atomes, substitution qui existe dans un petit domaine de $V_{0,87}W_{1,12}O_{7,5}$ à $V_{2,20}W_{0,80}O_{7,5}$.

Pour les atomes d'oxygène, un assemblage octaédrique autour des atomes de W et de V a été envisagé. Les octaèdres d'un même niveau sont reliés entre eux par les sommets; ceux des niveaux 0 et $1/2$ sont reliés par les arêtes. Ces octaèdres forment des blocs carrés (de quatre octaèdres de côté) à deux niveaux différents dans les plans (0 0 1) (fig. 9). Ces blocs sont reliés entre eux par les arêtes des octaèdres situés aux sommets de chaque bloc.

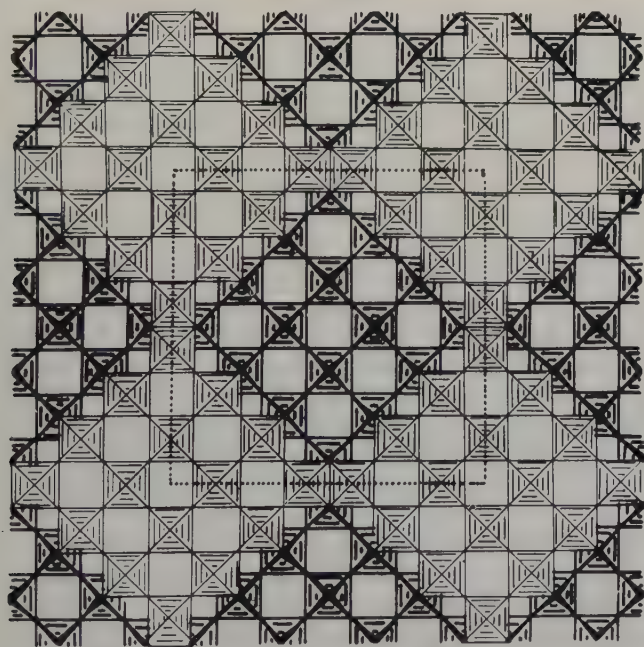


Fig. 9.

Des chaînes infinies d'octaèdres, reliés par les sommets, s'alignent dans la direction de l'axe quaternaire, le paramètre c correspondant à la hauteur d'un octaèdre.

Les valeurs des coordonnées et des coefficients d'agitation thermique et des distances interatomiques ont été publiées [17]; on constate que le vanadium n'est pas au centre de l'octaèdre.

L'affinement pour les taches observées des trois strates donne un facteur de reliabilité de 0,15 avec une corrélation de Gauss-Pieresson de 97,5 %. La liste des $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$ est donnée en annexe. Les facteurs de structure ont été calculés en tenant compte de la diffusion anormale.

Cette structure est un nouvel exemple dans la série structurale établie par Wadsley et ses collaborateurs. Ils ont mis en évidence, pour de nombreux oxydes ternaires, notamment pour ceux identifiés dans le système $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ [18], des structures contenant des octaèdres (métal-oxygène) formant des blocs de type ReO_3 , de dimension finie dans 2 directions, mais infinie dans la 3^e, ayant un mode de jonction différent. Pour tous ces composés, la distance répétée le long de l'axe de symétrie est de 3,8 Å. Cette série structurale se généralise par l'expression suivante :

$$\text{B}_{nmp+1}\text{O}_{3nmp-(n+m)p+4}$$

où n et m sont la largeur et la longueur d'un bloc et p est le nombre de blocs joints du même niveau.

Pour $\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$, $n = 4$, $m = 4$, $p = \infty$, on arrive à la formule $\text{B}_{16}\text{O}_{40}$ qui correspond à $\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$.

STRUCTURE DE LA PHASE $\text{V}_2\text{WO}_{7,5-\delta}$

Au cours de la dégradation de $\text{V}_2\text{WO}_{8-x}$, dans le domaine de composition compris entre $\text{V}_2\text{WO}_{7,4}$ et $\text{V}_2\text{WO}_{7,2}$, on a identifié une troisième phase quadratique formulée $\text{V}_2\text{WO}_{7,5-\delta}$.

Les monocristaux de cette phase, se présentant sous la forme de parallélépipèdes très allongés suivant l'axe quaternaire, ont pu être isolés.

Les données cristallographiques ont été déterminées sur les clichés de cristal tournant et de Weissenberg par rotation autour de l'axe d'allongement. On obtient les paramètres suivants : $a = 14,0$ Å et $c = 3,70$ Å; le paramètre c est identique à celui de la phase $\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ et le paramètre a est égal à la moitié de sa diagonale. Ces paramètres permettent d'indicer les raies du spectre D.-S. qui caractérisent cette phase (tableau IV).

TABLEAU IV

Le groupe d'espace est également $I4/mmm$.

d_{hkl} (Å) observées	Intensité	d_{hkl} (Å) calculées	$h k l$
9,82	f	9,88	1 1 0
4,92	m	4,94	2 2 0
3,56	m	3,59	1 0 1
3,30	tf	3,30	3 3 0
3,18	m	3,18	2 1 1
2,67	F	2,68	2 3 1
2,46	tf	2,47	4 4 0
2,33	tf	2,33	3 5 0
2,23	tf	2,23	4 3 1
1,97	m	1,98	5 5 0
1,50	tf	1,54	1 5 2

On procède de façon analogue aux structures précédentes. Les pics correspondants aux vecteurs interatomiques $\overrightarrow{W-W}$ $\overrightarrow{W-V}$ ont été sélectionnés; la projection P ($u, v, 1$) (fig. 10), permet de distinguer leur différent niveau suivant l'axe Oz.

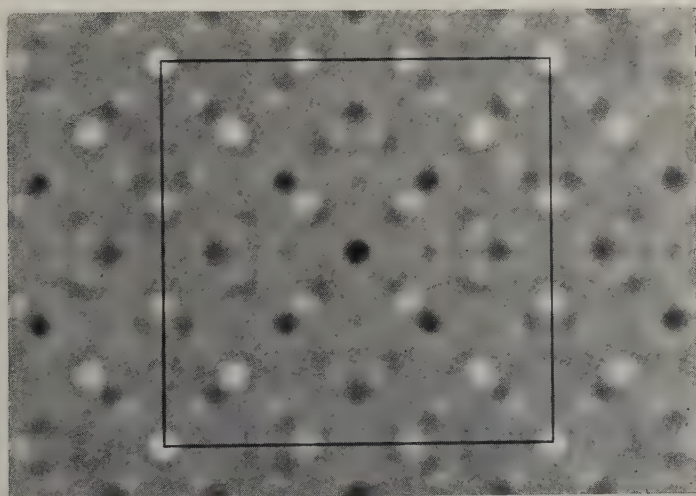


Fig. 10. — $V_2WO_{7,5-8}$. Projection P ($w \ v \ 1$).

Les atomes de W et les atomes de V se répartissent dans deux sites cristallographiques, occupés partiellement (fig. 11). La position générale, à 8 équivalents, est occupée par les atomes de tungstène, tandis que la

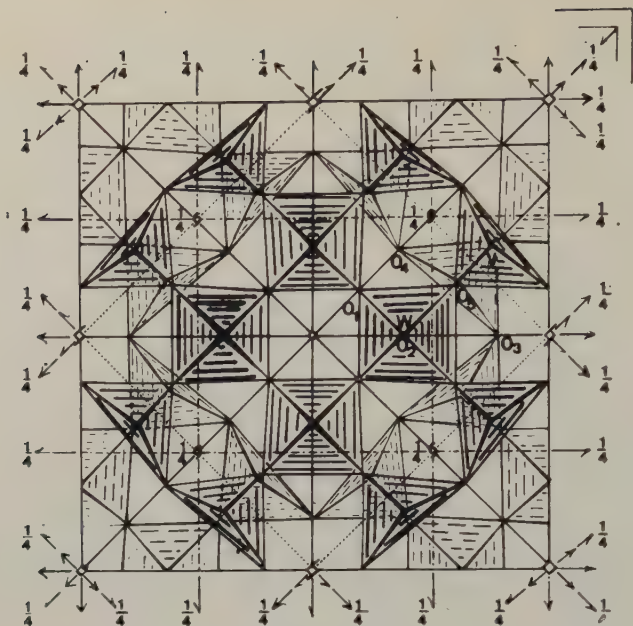


Fig. 11.

position générale, à 16 équivalents, accueille les atomes de vanadium.

Autour de ces atomes, nous avons envisagé une configuration octaédrique d'oxygènes. Il n'est pas en fait très logique, selon Barnes et Bachmann [19] de considérer la distance 2,52 Å entre un vanadium et un oxygène comme correspondant à une liaison effective, donc nous ne considérons que les 5 autres liaisons et nous adoptons la configuration d'une bipyramide à base trigonale autour du vanadium.

La structure est donc un enchaînement de blocs d'octaèdres et de bipyramides trigonales dans les plans (0 0 1) séparés d'une distance $\frac{c}{2}$. Les bipyramides trigonales des niveaux 0 et 1/2 sont reliées par les arêtes, tandis que les octaèdres et les bipyramides d'un même niveau sont reliés par les sommets. Des chaînes d'octaèdres et des chaînes de bipyramides s'alignent le long de l'axe quaternaire.

Cette structure présente des analogies avec les deux autres :

— On retrouve, comme dans $V_2WO_{7,5}$, les blocs carrés dans les plans (0 0 1) suivant les niveaux 0 et 1/2 c , mais ils se recouvrent davantage, les sites qui les bordent étant des bipyramides à base trigonale.

— On retrouve, comme dans V_2WO_7 , un environnement octaédrique pour le tungstène et une configuration bipyramidale pour le vanadium.

— Pour les trois phases, un paramètre de 3,70 Å est identique; il correspond à la hauteur de l'octaèdre plus ou moins régulier.

L'affinement donne un facteur de reliabilité de 0,21 pour les deux states, avec une corrélation de Gauss-Pieresson de 95 %. La raison de la non-convergence de l'affinement tient plutôt au nombre assez faible de données expérimentales fournies (123 $F_{obs.}$).

La liste des $F_{obs.}$ et des $F_{calc.}$ est donnée en annexe. Les coefficients d'agitation thermique et les coordonnées atomiques sont rassemblés dans le tableau V.

Les distances interatomiques sont données au tableau VI.

Cette structure semble dériver de celle de la phase quadratique $V_2WO_{7,5}$. Il s'agit peut-être d'un phénomène de croissance privilégiée des cristaux, lié ou non à une faible perte en oxygène.

TABLEAU V

Atomes	x	y	z	B(Å) ²
W	0,180	0	0	1,40
V	0,308	0,127	0,500	0,45
O ₁	0,094	0,094	0	1,44
O ₂	0,184	0	0,500	0,07
O ₃	0,401	0	0,500	4,96
O ₄	0,165	0,165	0,500	4,96
O ₅	0,306	0,113	0	2,68

TABLEAU VI

	Moyenne	Maximum	Minimum
W-O.....	1,99 Å	2,35 Å	1,77 Å
V-O.....	1,96 Å	2,32 Å	1,61 Å
O-O.....	2,96 Å	3,97 Å	2,46 Å

SYSTÈME A-V-W-O (A = Li, Na, K) :

ÉTUDE DE LA PHASE $A_VV_2WO_{7,5}$ ($1 \geq y \geq 0,75$)

Le système lithium-vanadium-tungstène-oxygène a été étudié en utilisant les réactions entre l'oxyde Li_2O et les phases V_2WO_{8-x} précédemment identifiées :



On opère en tube de silice scellé sous vide à 600°, 650°.

L'analyse radiocristallographique identifie en fonction de x les domaines suivants :

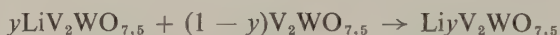
- $x = 1$: une phase homogène correspondant à $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$;
- $x < 1$: $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$ coexiste avec la phase quadratique $\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$;
- $x > 1$: le tungstate Li_2WO_4 et une solution solide $(\text{V}, \text{W})\text{O}_2$.

D'après ces résultats, la dégradation de $\text{Li}^{+1}\text{V}_2^{+5}\text{W}^{+6}\text{O}_{8,5}$ porte d'abord sur le vanadium V^{5+} avec formation de la phase $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$, homogène quand tout le vanadium est au degré + 4; puis la dégradation porte sur le tungstène + 6, ce qui implique la destruction de la phase $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$ au profit de Li_2WO_4 et d'une solution solide entre les oxydes VO_2 - WO_2 . Le cas limite, $x = 1,5$, correspond bien à la réaction :



Le domaine d'existence de la phase $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$, en fonction de la quantité de lithium dans l'intervalle de composition $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ pour $0 \leq y \leq 1$, a été également recherché.

On utilise la réaction :



On constate que la phase est homogène pour $1 \geq y \geq 0,75$; pour les autres valeurs de y , le domaine est biphasé. La phase $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$ possède donc un domaine d'existence avec une quantité variable en lithium.

Le composé $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ se forme également à partir de Li_2CO_3 et V_2WO_7 , chauffés à 650° dans une nacelle de platine sous vide dynamique.

C'est une poudre noire, très dure, facilement décomposée par chauffage prolongé au-dessus de 700° .

Des monocristaux ont pu être préparés et étudiés à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger. Ils ont donné les caractéristiques suivantes : système orthorhombique; paramètres $a = 14,03 \text{ \AA}$, $b = 5,72 \text{ \AA}$ et $c = 4,92 \text{ \AA}$. Ils ont permis d'indicer les raies du spectre de Debye-Scherrer publié [20]. Le groupe d'espace est $Pbcn - D_{2h}^{14}$.

Par analogie, la phase $\text{AV}_2\text{WO}_{7,5}$, a été obtenue avec le potassium et le sodium; elles sont isotypes.

Nous avons constaté que la phase $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ cristallise dans le groupe d'espace de la Columbite, AB_2O_6 , et possède des paramètres voisins :

Columbite-tantalite [(Fe, Mn) (Ta, Nb) ₂ O ₆]	$a = 14,24$ $b = 5,73$ $c = 5,08$		$\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$	$a = 14,03$ $b = 5,72$ $c = 4,92$
---	---	--	--	---

Cependant, une différence entre les deux composés se manifeste dans leurs diagrammes Debye-Scherrer respectifs : un certain nombre de raies, 3,23 et 1,66 Å notamment, n'existent pas pour la columbite. Or ces raies 3,23 Å et 1,66 Å correspondent aussi aux raies les plus fortes de l'oxyde VO_2 . Il a donc été nécessaire de s'assurer que la phase $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$ est homogène et non un mélange de LiVWO_6 , columbite, et d'oxyde VO_2 . En effet $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$ correspond à

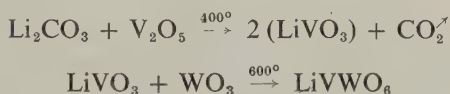


VO_2 résulterait de l'oxydation de V_2O_3 .

Un ensemble de faits expérimentaux nous a permis d'affirmer que le composé $\text{LiV}_2\text{WO}_{7,5}$ est une phase homogène.

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE CONCERNANT LA PHASE LiVWO_6

LiVWO_6 a été préparée d'après les réactions [21] :

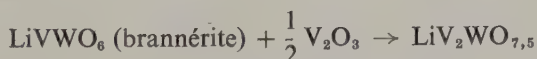


Elle est isotype de la brannérite (monoclinique C2/m).

La stabilité de cette phase en fonction de la température a été étudiée, en opérant dans une nacelle de Pt sous vide : on observe une transformation allotropique (brannérite $\rightarrow$ columbite) dès 650° , complète à 700° , qui s'accompagne d'une légère perte et d'un changement de couleur (jaune or $\rightarrow$ marron foncé). Aux températures plus élevées, LiVWO_6 se décompose en LiWO_4 et VO_2 .

RÉACTION ENTRE LA BRANNÉRITE ET V_2O_3

En opérant à 600° , sous vide pendant 10 h, dans une nacelle de platine, cette réaction :



donne un produit qui a le spectre de la phase $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$. Si V_2O_3 s'oxydait en VO_2 , on obtiendrait à cette température le spectre de la brannérite et de VO_2 , ce qui n'est pas le cas.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

L'oxyde VO_2 présente à 68°C un pic endothermique correspondant à une transformation allotropique monoclinique $\rightleftharpoons$ quadratique. Un mélange

témoin $\text{LiVWO}_6 + \text{VO}_2$ donne un pic très net à 68°C , de même s'il est porté 20 h à 600°C . Par contre, aucun pic n'apparaît avec le produit $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$.

INDEXATION DES RAIES

Les taches à $3,23 \text{ \AA}$ et $1,66 \text{ \AA}$ correspondant respectivement aux indices 2 1 1 et 3 3 1 sont observées sur les clichés de Weissenberg, faits à partir d'un monocristal unique.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE

— Dans un mélange $\text{Li}^{+1}\text{V}^{+5}\text{W}^{+6}\text{O}_6 + \text{V}^{+4}\text{O}_2$, seul l'ion V^{4+} contribue au moment magnétique effectif, dont la valeur est de $1,73 \mu\text{B}$.

— Par contre, dans la phase $\text{LiV}_2^{+4}\text{W}^{+6}\text{O}_{7,5}$, les deux ions vanadium tétravalents apportent leur moment de spin correspondant, et le moment magnétique effectif théorique est de $2,45 \mu\text{B}$.

Le mélange témoin $\text{LiVWO}_6 + \text{VO}_2$ donne une valeur de $1,53 \mu\text{B}$ et vérifie approximativement l'existence de 1 V^{4+} .

Le produit $\text{LiWV}_2\text{O}_{7,5}$ suit la loi de Curie-Weiss et le résultat obtenu ($\theta = -240^\circ \text{K}$, $\mu = 2,84 \mu\text{B}$) correspond à l'existence de 2 V^{4+} (fig. 12).

D'autre part, on révèle que la phase $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$, paramagnétique, devient probablement ferrimagnétique au-dessous de 140°K .

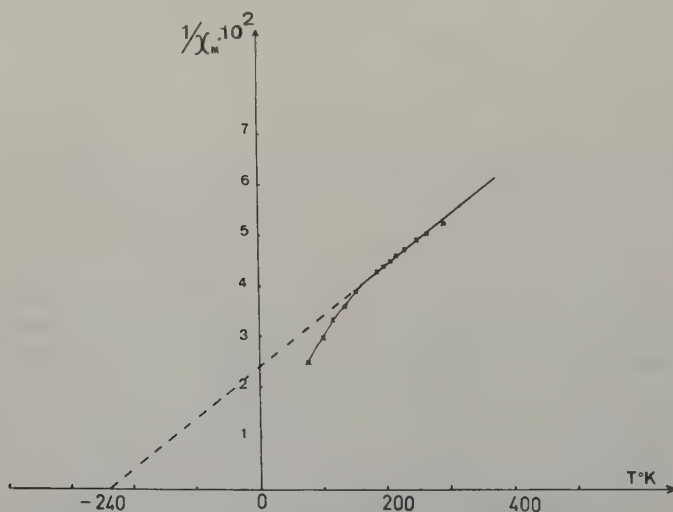


Fig. 12.

STRUCTURE DE LA PHASE $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ ($0,75 \leq y \leq 1$)

Les monocristaux obtenus sont de fines aiguilles. Le système cristallin est orthorhombique avec les paramètres suivants : $a = 14,03 \text{ \AA}$, $b = 5,72 \text{ \AA}$, $c = 4,92 \text{ \AA}$. L'étude des conditions d'extinction conduit sans ambiguïté au groupe spatial $Pbcn$, D_{2h}^{14} .

La densité, déterminée au pycnomètre dans le xylène, à 20°C , est de 5,62, correspond à 3,2 groupements formulaires $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ ou à 4 groupements de formule $(\text{Li}_{0,6} \text{ à } 0,8 \text{V}_{1,6}\text{W}_{0,8}\text{O}_6)$ (nombre compatible avec les multiplicités du groupe spatial $Pbcn$).

Nous avons opéré de façon analogue aux structures précédentes et enregistré les taches correspondant aux strates du réseau réciproque $h k 0$ et $h k 1$.

Le groupe spatial $Pbcn$ admet comme position spéciale

- 8 d (1) $x, y, z; 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, y, 1/2 - z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; 1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z; 1/2 - x, 1/2 + y, z; x, \bar{y}, 1/2 + z,$
- 4 c (2) $0, y, 1/4; 0, \bar{y}, 3/4; 1/2, 1/2 + y, 1/4; 1/2, 1/2 - y, 3/4,$
- 4 b ($\bar{1}$) $0, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 1/2, 0, 1/2,$
- 4 a ($\bar{1}$) $0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2,$

et la maille élémentaire contient 4 motifs $(\text{Li}_{0,6} \text{ à } 0,8 \text{V}_{1,6}\text{W}_{0,8}\text{O}_6)$ ce qui implique une position à 4 équivalents pour les atomes de tungstène, une position générale à 8 équivalents pour les atomes de vanadium, et trois positions générales de multiplicité 8 pour les atomes d'oxygène.

Les pics $\overrightarrow{\text{W-W}}$ sont les plus visibles sur la photosomme expérimentale, la valeur du produit $Z_{\text{W}^{6+}} \cdot Z_{\text{W}^{6+}}$ étant égale à 4 624. La comparaison des pics théoriques avec les pics expérimentaux observés sur le plan $(x y 1)$ permet de choisir la position 4 (c) $\Rightarrow 0, y, 1/4$, avec $y = 0,32$, pour les atomes de tungstène.

Les pics $\overrightarrow{\text{W-V}}$ ($Z_{\text{W}^{6+}} \cdot Z_{\text{V}^{4+}} = 1\,292$) ainsi que les pics $\overrightarrow{\text{V-V}}$ ($Z_{\text{V}^{4+}} \cdot Z_{\text{V}^{4+}} = 361$) se distinguent sur la photosomme expérimentale.

Une projection théorique de la fonction de Patterson sur le plan $(x y 0)$ est effectuée en prenant l'origine de la fonction en 0, 0 et en supposant un atome de tungstène en cette origine; les composantes des vecteurs, joignant

les différents atomes, permettent de déduire la position approximative du vanadium ($x = 0,18$; $y = 0,18$).

Les atomes de tungstène sont situés dans des plans de cote $z = 1/4$ et $3/4$ et donnent des pics positifs et négatifs sur la projection ($x y 1$) (fig. 13), ce qui permet de définir par rapport à eux les cotes des autres atomes : les atomes de vanadium seront situés dans des plans de cote $z = 1/4$ et $3/4$ ou dans des plans voisins.

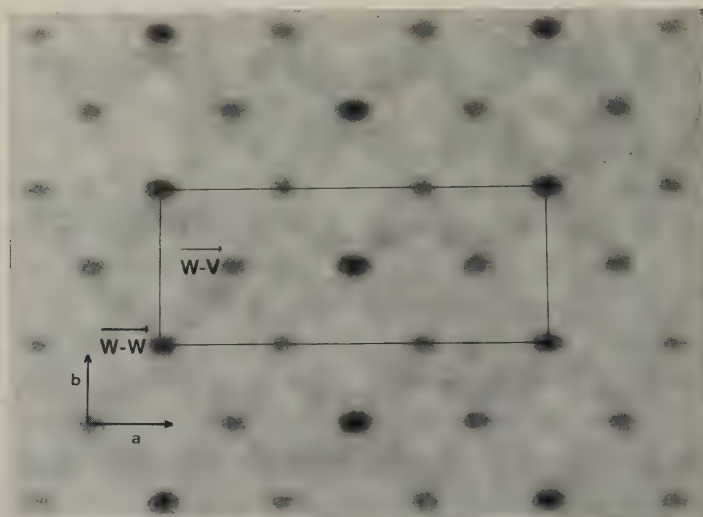


Fig. 13. — $\text{LiV}_2\text{WO}_{7.5}$, Projection P ($u v 1$).

Malgré la valeur du produit $Z_{\text{W}^{6+}} \cdot Z_{\text{O}^{2-}}$ (670) supérieure à celle correspondant aux pics $\overrightarrow{\text{V} \cdot \text{V}}$ (361) discernables sur la projection, les pics $\overrightarrow{\text{W} \cdot \text{O}}$ ne sont pas visibles : les atomes d'oxygène se trouvent donc approximativement dans des plans de cote $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$.

En envisageant une configuration octaédrique autour des atomes W et des atomes V pour les 24 atomes d'oxygène, on retrouve l'enchaînement octaédrique de la columbite [22] (fig. 14).

Quant aux atomes de lithium, très légers, il serait illusoire de déterminer leur position par les projections de Patterson obtenues. L'étude structurale des phases précédentes (V_2WO_7 , $\text{V}_2\text{WO}_{7.5-8}$) a montré que les sites réservés aux atomes de tungstène et aux atomes de vanadium ne sont pas tous occupés. D'après le groupement formulaire de la maille 4 ($\text{Li}_{0.6 \text{ à } 0.8} \text{V}_{1.16} \text{W}_{0.8} \text{O}_6$), on constate qu'il en est de même pour la phase $\text{Li}_y \text{V}_2 \text{WO}_{7.5}$. Li peut donc

occuper ces sites vacants; le léger excès de lithium ($4 \times 0,2$ au maximum) se loge statistiquement dans les interstices libres formés par le squelette octaédrique des oxygènes; ils sont encore hexacoordonnés.

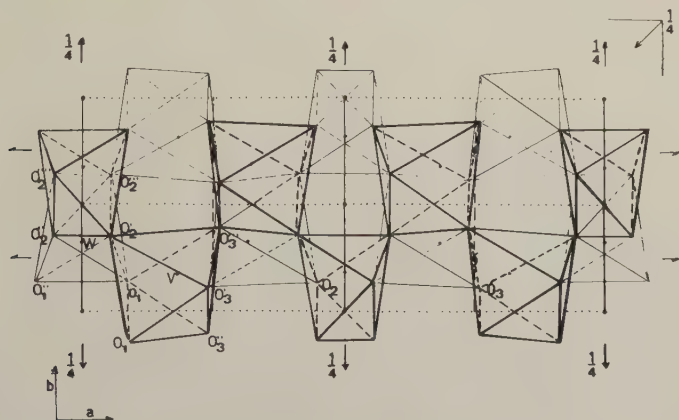


Fig. 14.

Les sites octaédriques sont en $1/4$ et $3/4 \vec{z}$; les octaèdres d'un même niveau sont liés par les sommets, ceux de niveaux différents sont reliés par une arête.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont rassemblés tableau VII et les distances interatomiques sont représentées tableau VIII. La liste des $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$ est donnée en annexe.

TABLEAU VII

Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
3,2 W et 0,8 Li	4 (c)	0	0,325	0,250	1,67
6,4 V et 1,6 Li	8 (d)	0,183	0,179	0,810	1,33
O_1	8 (d)	0,087	0,144	0,435	3,10
O_2	8 (d)	0,418	0,136	0,543	4,00
O_3	8 (d)	0,752	0,112	0,436	3,90

TABLEAU VIII

Distances interatomiques.

	Moyenne	Maximum	Minimum
W-O	2,02 Å	2,50 Å	1,70 Å
V-O	2,08 Å	2,35 Å	1,61 Å
O-O	2,80 Å	3,50 Å	2,32 Å

L'affinement donne un coefficient de reliabilité des cristallographes de 0,14 pour les strates $hk0$ et $hk1$ et une corrélation de Gauss-Pierson de 96 %.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail est en deux parties relatives respectivement au système V-W-O et au système Li-V-W-O.

I

Trois nouvelles phases ternaires sont mises en évidence :

— V_2WO_7 : monoclinique; symétrie $C2$; paramètres : $a = 24,4 \text{ \AA}$, $b = 7,44 \text{ \AA}$, $c = 3,95 \text{ \AA}$, $\beta \simeq 90^\circ$.

La structure forme un assemblage d'octaèdres distordus WO_6 , liés par les sommets et de bipyramides VO_5 , à base triangulaire, liées par les arêtes. Les deux groupements WO_6 et VO_5 sont reliés par les sommets.

Un défaut de structure est déterminé : translation aléatoire $\frac{b'}{2}$ des plans (1 0 0), qui permet d'interpréter la non-stœchiométrie de cette phase dont le domaine s'étend de $V_2WO_{6,9}$ à $V_2WO_{7,1}$.

— $V_2WO_{7,5}$: quadratique; symétrie $I4/mmm$; paramètres $a = 19,50 \text{ \AA}$, $c = 3,70 \text{ \AA}$.

Les atomes de tungstène et de vanadium sont répartis dans des sites octaédriques. Les octaèdres, plus ou moins réguliers, d'un même réseau mettent en commun leurs sommets et ceux des niveaux 0 et $1/2 c$ leurs arêtes. Ces octaèdres forment des blocs carrés (4×4 octaèdres) à deux niveaux différents dans les plans 0 0 1. Des chaînes infinies d'octaèdres reliés par les sommets s'alignent dans la direction de l'axe quaternaire.

Le composé $V_2WO_{7,5}$ est un nouvel exemple dans la série structurale $B_{nmp+1}O_{3nmp \cdot (n+m)p+4}$, établie par Wadsley et ses collaborateurs.

La phase $V_2WO_{7,5}$ peut exister avec un faible défaut d'atomes de tungstène ($V_2W_{0,84}O_{7,5}$) et dans un domaine limité de substitution mutuelle entre le tungstène et le vanadium ($V_{2,20}W_{0,80}O_{7,5}$ - $V_{1,87}W_{1,12}O_{7,5}$).

— $V_2WO_{7,5-8}$: quadratique; symétrie $I4/mmm$; paramètres $a = 14 \text{ \AA}$, $c = 3,70 \text{ \AA}$.

La structure présente des analogies avec les deux précédentes : on retrouve les blocs carrés comme dans $V_2WO_{7,5}$, mais les octaèdres bordant chaque

bloc, très déformés, sont en fait des bipyramides à base trigonale dans lesquelles se logent les atomes de vanadium.

Pour les trois phases, le paramètre c correspond à la hauteur de l'octaèdre plus ou moins distordu.

II

La phase $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$ ($0,75 \leq y \leq 1$) est orthorhombique, type columbite $Pbcn$, D_{2h}^{14} ; paramètres $a = 14,03 \text{ \AA}$, $b = 5,72 \text{ \AA}$, $c = 4,92 \text{ \AA}$.

La structure est un assemblage d'octaèdres WO_6 et VO_6 , liés par des arêtes ou des sommets. Les atomes Li se placent dans les sites non occupés par les atomes W et V et dans les interstices formés par l'assemblage des octaèdres WO_6 et VO_6 .

La phase $\text{Li}_y\text{V}_2\text{WO}_{7,5}$, paramagnétique, devient probablement ferri-magnétique au-dessous de 140° K .

L'étude structurale de ces nouveaux oxydes montre que le tungstène, qui est au degré d'oxydation + 6, occupe toujours un site octaédrique et que le vanadium, qui est au degré d'oxydation + 5 ou + 4, occupe généralement le site d'une bipyramide trigonale, mais se loge aussi dans un site octaédrique lorsque ce site ne lui est pas propre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-C. BOBO, *Rev. Chim. Min.*, t. 1, 1964, p. 3.
- [2] MAGNELI et BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, t. 5, 1951, p. 581.
- [3] W. FREUNDLICH et P. PAILLERET, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 261, 1965, p. 153.
- [4] P. PAILLERET-MAHÉ, *Rev. Chim. Min.*, t. 7, 1970, p. 807.
- [5] L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.*, t. 21, 1967, p. 2495.
- [6] R. KOHLMULLER et J. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1961, p. 748.
- [7] J.-C. BERNIER et P. POIX, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 265, 1967, p. 1247.
- [8] W. RUDORFF et H. KORNELSON, *Rev. Chim. Min.*, t. 6, 1969, p. 137.
- [9] L. KIHNBORG et M. ISRAELSON, *Acta Chem. Scand.*, t. 22, 1968, p. 1685.
- [10] F. H. MOORE, *Acta Cryst.*, t. 16, 1963, p. 1169.
- [11] J. BORÈNE, Thèse, Paris, 1967, n° C. N. R. S. AO.1121.
- [12] S. MONDET, A. RIMSKY, J. BORÈNE et W. FREUNDLICH, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 266, 1968, p. 1145.
- [13] J. W. JEFFREY, *Acta Cryst.*, t. 6, 1953, p. 821.
- [14] H. G. BACHMANN, F. R. AHMED et W. H. BARNES, *Z. Krist.*, t. 115, 1961, p. 110.
- [15] J. GALY, Thèse, Bordeaux, 1966, n° 164.
- [16] J. ANGENAULT, *Rev. Chim. Min.*, t. 7, 1970, p. 651.
- [17] S. MONDET, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 267, 1968, p. 1689.
- [18] R. S. ROTH et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, t. 19, 1965, p. 42.
- [19] H. G. BACHMANN et W. H. BARNES, *Z. Krist.*, t. 115, 1961, p. 215.

- [20] W. FREUNDLICH et S. MONDET, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 263, 1966, p. 1378.
 [21] J. GALY, J. DARRIET et B. DARRIET, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 264, 1967, p. 1477.
 [22] J. H. STURDIVANT, *Z. Krist.*, t. 75, 1930, p. 88.

(Manuscrit reçu le 20 décembre 1970).

ANNEXE I

 V_2WO_7

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>Fo</i>	<i>Fc</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>Fo</i>	<i>Fc</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>Fo</i>	<i>Fc</i>
4	0	0	40	28	-16	0	4	35	34	-18	2	4	51	51
8	0	0	92	85	0	0	5	35	32	2	2	4	68	69
12	0	0	95	80	4	0	5	14	14	6	2	4	9	16
16	0	0	45	39	-4	0	5	34	34	10	2	4	57	54
20	0	0	69	61	2	2	0	45	54	14	2	4	22	23
24	0	0	11	19	6	2	0	69	72	4	4	0	21	20
28	0	0	45	53	10	2	0	16	31	8	4	0	47	43
0	0	1	77	89	14	2	0	91	87	12	4	0	46	36
4	0	1	68	60	18	2	0	28	28	16	4	0	21	19
8	0	1	37	39	22	2	0	59	58	20	4	0	33	33
12	0	1	96	92	26	2	0	58	52	24	4	0	8	10
16	0	1	11	16	30	2	0	17	17	28	4	0	15	21
20	0	1	54	50	-2	2	1	60	68	24	4	-1	8	14
24	0	1	31	31	6	2	-1	27	28	20	4	-1	18	18
28	0	1	28	23	10	2	-1	59	54	16	4	-1	31	27
-4	0	1	28	36	14	2	-1	72	67	12	4	-1	18	17
8	0	-1	90	83	18	2	-1	21	18	8	4	-1	43	42
12	0	-1	41	32	22	2	-1	66	66	4	4	-1	14	17
16	0	-1	63	56	-26	2	1	26	26	0	4	-1	37	41
20	0	-1	38	41	-30	2	1	32	30	4	4	-2	27	26
24	0	-1	23	18	2	2	1	9	32	8	4	-2	36	36
-28	0	1	38	36	6	2	1	63	59	12	4	-2	10	11
0	0	2	75	56	10	2	1	28	26	16	4	-2	30	33
4	0	2	81	87	14	2	1	57	57	20	4	-2	9	11
8	0	2	11	28	18	2	1	41	40	24	4	-2	17	18
12	0	2	60	82	22	2	1	26	23	16	4	-3	24	26
16	0	2	33	36	26	2	1	54	54	12	4	-3	19	19
20	0	2	43	43	30	2	1	5	17	24	4	1	16	16
24	0	2	43	43	-2	2	2	87	91	20	4	1	26	27
28	0	2	14	11	-6	2	2	8	15	16	4	1	10	11
-4	0	2	53	42	-10	2	2	78	73	12	4	1	43	42
-8	0	2	78	84	-14	2	2	56	48	8	4	1	19	19
-12	0	2	12	18	-18	2	2	39	38	4	4	1	30	32
-16	0	2	70	62	-22	2	2	64	61	24	4	2	21	25
-20	0	2	22	28	26	2	2	5	9	20	4	2	21	19
-24	0	2	38	38	2	2	2	23	22	12	4	2	40	45
-28	0	2	29	26	6	2	2	63	54	8	4	2	9	12
0	0	3	14	30	10	2	2	55	48	-4	4	2	40	43
4	0	3	73	78	14	2	2	40	33	0	4	2	34	28
8	0	3	42	35	18	2	2	55	55	16	4	3	27	28
12	0	3	53	57	22	2	2	9	10	12	4	3	30	28
16	0	3	52	59	26	2	2	64	60	8	4	3	22	18
20	0	3	10	15	2	2	3	61	54	4	4	3	38	40
24	0	3	46	47	6	2	3	15	23	0	4	3	10	12
-4	0	3	73	76	10	2	3	62	71	-8	4	3	19	17
-8	0	3	33	29	14	2	3	10	10	-12	4	3	22	19
-12	0	3	44	46	18	2	3	44	44	-16	4	3	28	27
-16	0	3	50	52	22	2	3	31	30	12	4	4	16	14
-20	0	3	16	13	-2	2	3	62	57	8	4	4	27	26
-24	0	3	44	49	-6	2	3	45	36	-4	4	4	38	33
0	0	4	21	22	-10	2	3	80	78	-8	4	4	7	9
4	0	4	54	43	-14	2	3	15	14	16	4	2	24	18
8	0	4	50	53	-18	2	3	64	69	-12	4	4	24	25
12	0	4	35	36	-22	2	3	35	33	-4	4	3	39	37
16	0	4	54	54	-2	2	4	37	32	0	4	4	8	11
-4	0	4	67	75	-6	2	4	54	45	4	4	4	31	30
-8	0	4	4	9	-10	2	4	61	62					
-12	0	4	47	46	-14	2	4	7	16					

ANNEXE II

 $V_2WO_{7,5}$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
6	0	0	215	186	15	15	0	712	650	12	11	1	305	284
14	0	0	884	795	17	15	0	68	66	18	11	1	271	265
16	0	0	191	285	16	16	0	222	229	13	12	1	120	68
22	0	0	426	551	17	17	0	488	365	19	12	1	26	30
24	0	0	64	129	16	6	0	63	66	14	13	1	231	207
7	1	0	376	310	8	0	0	780	815	15	14	1	270	299
9	1	0	154	45	23	1	0	36	41	16	15	1	65	82
13	1	0	200	275	14	2	0	122	118	6	2	2	35	35
15	1	0	333	370	7	0	1	440	427	8	2	2	23	26
21	1	0	193	199	15	0	1	608	732	3	3	2	397	386
2	2	0	153	111	21	0	1	35	39	16	6	7	58	65
6	2	0	107	30	23	0	1	190	260	7	7	2	1082	1077
10	2	0	220	268	2	1	1	102	167	15	15	2	631	595
12	2	0	154	140	6	1	1	79	67	6	0	2	155	169
18	2	0	136	55	8	1	1	208	244	8	0	2	760	755
24	2	0	78	81	14	1	1	73	87	14	0	2	607	712
3	3	0	489	414	22	1	1	110	57	16	0	2	146	249
11	3	0	793	729	24	1	1	41	27	22	0	2	400	515
13	3	0	108	34	3	2	1	60	90	7	1	2	301	291
17	3	0	64	106	5	2	1	88	154	9	1	2	134	56
19	3	0	353	348	7	2	1	25	26	13	1	2	141	244
23	3	0	45	55	17	2	1	136	161	15	1	2	255	335
4	4	0	884	1074	21	2	1	73	125	21	1	2	123	177
10	4	0	403	345	4	3	1	387	465	2	2	2	90	105
12	4	0	434	348	6	3	1	11	10	10	2	2	180	247
16	4	0	63	105	12	3	1	153	161	12	2	2	102	128
18	4	0	608	645	18	3	1	145	163	14	2	2	70	117
24	4	0	81	90	24	3	1	58	59	18	2	2	64	57
11	5	0	194	182	5	4	1	105	105	9	3	2	59	72
13	5	0	132	139	11	4	1	672	582	11	3	2	605	672
17	5	0	172	170	19	4	1	358	362	13	3	2	29	23
9	5	0	87	43	23	4	1	29	42	17	3	2	93	105
5	5	0	264	279	10	5	1	102	111	19	3	2	305	324
6	6	0	334	395	12	5	1	65	123	4	4	2	936	996
14	6	0	269	224	14	5	1	58	68	10	4	2	333	314
20	6	0	111	126	20	5	1	126	153	12	4	2	383	330
7	7	0	1175	1203	9	6	1	116	225	18	4	2	532	591
15	7	0	702	681	13	6	1	146	132	5	5	2	213	251
21	7	0	136	122	15	6	1	73	97	11	5	2	173	168
23	7	0	234	273	21	6	1	235	202	13	5	2	135	121
8	8	0	662	559	8	7	1	581	633	17	5	2	150	157
14	8	0	304	249	14	7	1	35	32	6	6	2	286	356
22	8	0	359	417	16	7	1	73	148	14	6	2	238	206
9	9	0	189	149	22	7	1	367	304	15	7	2	635	635
17	9	0	130	168	9	8	1	88	36	8	8	2	559	508
21	9	0	98	95	15	8	1	405	363	14	8	2	290	240
23	9	0	136	140	17	8	1	73	226	9	9	2	147	140
10	10	0	274	275	23	8	1	35	43	17	9	2	107	151
11	11	0	1088	977	10	9	1	132	149	10	10	2	259	255
19	11	0	485	473	14	9	1	59	91	18	10	2	41	41
18	12	0	215	235	16	9	1	126	113	11	11	2	981	899
20	12	0	143	174	18	9	1	73	124	19	11	2	452	439
13	13	0	184	130	11	10	1	111	155	20	6	2	119	114
19	13	0	95	34	13	10	1	73	137	13	13	2	181	122
21	13	0	335	286	17	10	1	339	237	14	14	2	89	122
14	14	0	87	146	19	10	1	111	124	16	16	2	174	217
20	14	0	131	120										

ANNEXE III

 $V_2WO_{7,5}$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	31	2	8	0	0	23	13	16	0	0	90	100
4	0	0	14	10	10	0	0	130	106	1	1	0	35	27
6	0	0	110	103	12	0	0	31	32	3	1	0	21	8

ANNEXE III (suite)

<i>h k l</i>	Fo	Fc	<i>h k l</i>	Fo	Fc	<i>h k l</i>	Fo	Fc
5 1 0	44	34	13 9 0	52	29	4 3 1	15	54
7 1 0	45	20	15 9 0	48	42	6 3 1	31	14
9 1 0	52	20	10 10 0	51	49	8 3 1	148	130
11 1 0	60	50	14 10 0	22	24	10 3 1	15	24
13 1 0	27	23	11 11 0	114	105	12 3 1	5	3
15 1 0	31	17	12 8 0	4	2	14 3 1	78	89
2 2 0	65	61	10 8 0	4	0	16 3 1	15	14
4 2 0	12	16	9 7 0	8	23	5 4 1	15	24
6 2 0	31	4	12 6 0	8	29	7 4 1	39	18
8 2 0	110	98	10 4 0	8	19	9 4 1	41	42
10 2 0	34	3	14 0 0	8	17	11 4 1	10	7
12 2 0	28	17	13 5 0	8	11	13 4 1	10	1
14 2 0	65	62	11 7 0	4	2	15 4 1	42	30
3 3 0	120	126	1 0 1	80	83	17 4 1	15	28
5 3 0	31	4	3 0 1	25	3	6 5 1	142	123
7 3 0	63	50	5 0 1	77	88	8 5 1	1	0
9 3 0	67	56	7 0 1	15	20	10 5 1	15	14
13 3 0	106	102	9 0 1	25	13	12 5 1	15	11
11 3 0	8	2	11 0 1	160	164	14 5 1	24	5
4 4 0	40	17	13 0 1	1	1	16 5 1	95	101
6 4 0	19	7	15 0 1	15	15	7 6 1	46	25
8 4 0	19	21	17 0 1	46	42	9 6 1	5	1
12 4 0	26	13	4 1 1	44	18	11 6 1	89	98
4 5 0	150	155	6 1 1	37	58	13 6 1	10	11
7 5 0	16	9	8 1 1	8	3	15 6 1	19	13
9 5 0	30	24	10 1 1	15	36	8 7 1	32	42
11 5 0	107	99	12 1 1	41	49	10 7 1	10	6
15 5 0	39	33	14 1 1	15	13	12 7 1	64	36
17 5 0	55	46	16 1 1	37	24	14 7 1	15	35
6 6 0	84	83	3 2 1	118	112	16 7 1	5	5
8 6 0	23	16	5 2 1	30	20	9 8 1	68	65
10 6 0	45	38	7 2 1	1	0	11 8 1	2	2
14 6 0	4	1	9 2 1	28	57	13 8 1	74	88
16 6 0	76	72	11 2 1	2	0	10 9 1	50	21
7 7 0	38	26	13 2 1	48	48	12 9 1	5	7
8 8 0	145	135	15 2 1	15	22	11 10 1	79	70
14 8 0	95	74	17 2 1	29	13	12 11 1	15	32
11 9 0	5	2						

ANNEXE IV

<i>h k l</i>	Fo	Fc	<i>h k l</i>	Fo	Fc	<i>h k l</i>	Fo	Fc
2 0 0	184	170	7 3 0	214	230	3 2 1	210	161
4 0 0	261	256	9 3 0	228	188	2 2 1	136	146
6 0 0	215	181	11 3 0	28	29	4 2 1	122	159
8 0 0	14	70	13 3 0	191	175	6 2 1	301	275
10 0 0	207	206	15 3 0	163	155	7 2 1	19	8
12 0 0	250	250	0 4 0	173	211	8 2 1	42	60
14 0 0	30	67	2 4 0	50	55	9 2 1	31	38
16 0 0	150	214	4 4 0	67	77	10 2 1	209	172
1 1 0	113	86	6 4 0	28	11	3 3 1	73	58
3 1 0	212	195	8 4 0	28	18	0 4 1	288	281
5 1 0	50	69	10 4 0	30	35	2 4 1	123	108
7 1 0	115	130	12 4 0	89	74	4 4 1	179	176
9 1 0	101	61	1 5 0	99	86	6 4 1	247	248
11 1 0	14	14	3 5 0	178	181	8 4 1	36	77
13 1 0	91	64	5 5 0	63	58	10 4 1	138	178
15 1 0	100	95	7 5 0	121	115	12 4 1	50	151
0 2 0	241	230	9 5 0	168	169	1 5 1	118	119
2 2 0	115	105	0 6 0	200	243	3 5 1	183	173
4 2 0	118	105	2 6 0	94	116	5 5 1	33	54
6 2 0	195	175	4 6 0	115	111	7 5 1	110	101
8 2 0	45	33	6 6 0	188	182	9 5 1	130	131
10 2 0	140	146	1 1 0	236	198	0 6 1	101	97
12 2 0	143	123	2 1 1	40	30	2 6 1	21	12
14 2 0	14	39	5 1 1	94	94	3 6 1	35	47
16 2 0	100	120	7 1 1	191	175	4 6 1	34	42
1 3 0	172	160	3 1 1	372	305	6 6 1	40	58
3 3 0	354	349	9 1 1	202	234	1 7 1	111	93
5 3 0	111	134	0 2 1	246	233	3 7 1	194	190

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1820.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 6239. 6 1971

